

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-327647

(43)Date of publication of application : 19.11.2003

(51)Int.Cl.

C08G 18/10
C08G 18/42
// C09J175/04
C09J175/06
C09J175/08

(21)Application number : 2002-140309

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 15.05.2002

(72)Inventor : MATSUDA MASANORI

(54) ONE-PACK MOISTURE-CURABLE POLYURETHANE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a one-pack moisture-curable polyurethane resin composition which permits convenient usage because of its room temperature curability without addition of a curing agent, or the like, has both a rapid solidification rate and adhesiveness or self-adhesiveness, and does not undergo changes in its properties, particularly decrease in elastic modulus even when heated at 50-150° C after the completion of moisture curing.

SOLUTION: This one-pack moisture-curable polyurethane resin composition is given, when heated at 50-150° C after the completion of moisture curing, and has an elastic modulus after heated 1.0 to 5.0 times the elastic modulus before heated.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-327647

(P2003-327647A)

(43) 公開日 平成15年11月19日 (2003. 11. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース [*] (参考)
C 0 8 G 18/10		C 0 8 G 18/10	4 J 0 3 4
18/42		18/42	Z 4 J 0 4 0
// C 0 9 J 175/04		C 0 9 J 175/04	
175/06		175/06	
175/08		175/08	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-140309(P2002-140309)

(22) 出願日 平成14年5月15日 (2002. 5. 15)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

(72) 発明者 松田 正則

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1 液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 硬化剤等を別に添加することなく室温で硬化可能なことから使用方法が簡便な 1 液タイプであって、速い固化速度と接着性、粘着性が両立していることに加え、湿気硬化完了後に 5 0 ~ 1 5 0 °C の温度で加熱しても物性の変化、とりわけ弾性率の減少がない 1 液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 湿気硬化完了後に 5 0 ~ 1 5 0 °C で加熱した場合に、加熱後の弾性率が加熱前の弾性率の 1 . 0 ~ 5 . 0 倍である 1 液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 湿気硬化完了後に50～150℃で加熱した場合に、加熱後の弾性率が加熱前の弾性率の1.0～5.0倍であることを特徴とする1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項2】 結晶性ポリエステルポリオールと、非晶性ポリエステルポリオール及び／又は非晶性ポリエーテルポリオールとを含有する1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物であって、結晶性ポリエステルポリオールと、非晶性ポリエステルポリオール及び／又は非晶性ポ

リエーテルポリオールとは相溶状態であることを特徴とする請求項1記載の1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、湿気硬化完了後に加熱しても物性の変化、とりわけ弾性率の減少がない1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 硬化剤等を別に添加することなく、室温で硬化可能である1液室温硬化型ポリウレタン樹脂組成物は、使用方法が簡便であることから広い範囲に適用されており、様々なタイプのものが開発されている。なかでも、イソシアネート基と湿気（水分）との反応、即ち、イソシアネート基の1部が湿気との反応によりアミンとなり、生成したアミンが残りのイソシアネート基と反応し、硬化させるという機構を利用した1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物が、最も多く用いられている。

【0003】 また、これらの1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物は、ホットメルト接着剤としての用途も多い。ホットメルト接着剤は無溶剤であり、瞬間接着、高速接着が可能である等の工上及び経済的利点を有しているため、包装、製本、木工等の分野を中心に大量に使用されている。

【0004】 1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物をホットメルト接着剤として用いる場合には、通常、結晶性ポリエステルポリオールを原料として配合する。しかし、このホットメルト接着剤は、初期接着力や紙との密着性が不十分であることから、例えば製本等の用途に用いると、背の変形、刃付き、ばらけなどが起こったりする等の問題があった。

【0005】 これに対して、特開平11-124560号公報には、結晶性ポリエステルポリオールに、非晶性ポリエーテルポリオールと粘着付与樹脂とを配合した反応性ホットメルト接着剤が開示されている。これは、結

晶性樹脂の特徴である固化速度が速いことと、非晶性樹脂の特徴である接着性、粘着性が良いことを両立させたものである。しかしながら、このように結晶性ポリエステルポリオールと非晶性の樹脂とを配合した1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物では、湿気硬化完了後に加熱すると、物性、特に弾性率が大きく減少してしまうという問題点があった。湿気硬化完了後の加熱は、とりわけ各種カードの作製に関して重要であり、完成カードが真夏の車内等に放置された場合、弾性率の減少が大きい場合にはカードとしての風合いが著しく損なわれることが問題となっていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記現状に鑑み、湿気硬化完了後に加熱しても物性の変化、とりわけ弾性率の減少がない1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、湿気硬化完了後に50℃～150℃で加熱した場合に、加熱後の弾性率が加熱前の弾性率の1.0～5.0倍である1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物である。以下に本発明を詳述する。

【0008】 本発明の1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物は、湿気硬化完了後に50～150℃で加熱した場合に、加熱後の弾性率が加熱前の弾性率の1.0～5.0倍である。上記50～150℃の加熱温度は、通常カード等に加熱印字されることや、真夏の車内等に放置された場合を考慮した温度範囲である。好ましくは、湿気硬化完了後に60～120℃で加熱した場合に、加熱後の弾性率が加熱前の弾性率の1.0～5.0倍である。

【0009】 従来の1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物は加熱により弾性率が低下する傾向があり、例えば各種カード等の車内で用いられる用途や、加熱工程が必要な部位に用いられる用途等には用いることができなかった。しかし、上記加熱後でも本発明の1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物では、上記加熱後も弾性率は低下することがなく、むしろ5.0倍にまで上昇する。したがって本発明の1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物は、例えば各種カード等の車内で用いられる用途や、加熱工程が必要な部位に用いられる用途等にも用いることができる。

【0010】 本発明の1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物は、主成分としてウレタンプレポリマーを含有するものである。上記ウレタンプレポリマーは、分子鎖中にウレタン結合を有しており、かつ、分子末端には反応性の高いイソシアネート基を有するものである。上記ウレタンプレポリマーは、分子末端に水酸基を有するポリオールと、分子末端にイソシアネート基を有するポリイソシアネートとの付加反応により得ることができる。

【0011】上記ポリオールとしては特に限定されず、ポリウレタンの製造に通常用いられている従来公知のポリオールが挙げられ、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリアルキレンポリオール、ポリカーボネート等が挙げられる。これらのポリオールは単独で用いられても良く、2種以上を併用してもよい。

【0012】上記ポリエステルポリオールとしては特に限定されず、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、1, 5-ナフタル酸、2, 6-ナフタル酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピクリン酸、スプリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカメチレンジカルボン酸、ドデカメチレンジカルボン酸等のジカルボン酸等の多価カルボン酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサジオール等のポリオールとの反応により得られるポリエステルポリオール； ϵ -カプロラクタムを開環重合して得られるポリ- ϵ -カプロラクトンポリオール等が挙げられる。

【0013】上記ポリエーテルポリオールとしては特に限定されず、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。上記ポリアルキレンポリオールとしては特に限定されず、例えば、ポリブタジエンポリオール、水素化ポリブタジエンポリオール、水素化ポリイソプレンポリオール等が挙げられる。上記ポリカーボネートポリオールとしては特に限定されず、例えば、ポリヘキサメチレンカーボネートポリオール、ポリシクロヘキサジメチレンカーボネートポリオール等が挙げられる。

【0014】これらのポリオールのなかでも、結晶性のものと非結晶性のものを選択して併用すれば、結晶性樹脂の特徴である固化速度が速いことと、非晶性樹脂の特徴である接着力、粘着性が良いことを両立させることができる。なかでも、結晶性ポリエステルポリオールと、非晶性ポリエステルポリオール及び/又は非晶性ポリエーテルポリオールを選択することが好適である。この場合、結晶性ポリエステルポリオールと、非晶性ポリエステルポリオール及び/又は非晶性ポリエーテルポリオールとは相溶状態にあることが好ましい。本発明者らは、鋭意検討の結果、結晶性樹脂と非晶性樹脂を相溶化させて配合することによって、湿気硬化後の樹脂を加熱した場合に、加熱後の弾性率が加熱前の弾性率と比べて減少せず、向上することを見出した。なお、本明細書において、相溶しているとは目視により観察したときにほぼ透明になっている状態を意味し、非相溶であるとは、目視により観察したときに白濁している状態であることを意味する。

【0015】また、この場合、非晶性ポリエステルポリ

オール及び非晶性ポリエーテルポリオールは、分子内に芳香族環を有することが好ましい。分子内に芳香族環を有することにより、弾性率が向上し、発泡を抑制することができる。

【0016】上記ポリイソシアネートとしては特に限定されず、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートの液状変性物、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、シクロヘキサフェニレンジイソシアネート、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート等が挙げられる。なかでも、蒸気圧や毒性、扱いやすさの面からジフェニルメタンジイソシアネート及びその変性物が好適である。

【0017】本発明の1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物は、強度向上のために必要に応じてウレタンプレポリマーと非相溶の熱可塑性樹脂を含有してもよい。上記熱可塑性樹脂としては特に限定されず、例えば、SB S、S I S、S E S、S E P S等の熱可塑性ゴム；ポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE)、 α -オレフィン共重合体等のポリオレフィン樹脂等が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂はホットメルト型接着剤の使用温度に近い融点を持たせることができることから、融点又は軟化点が低いウレタンプレポリマーにこれらの熱可塑性樹脂を添加することにより本発明の1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物にホットメルト性を付与する、ホットメルト性付与剤として用いることもできる。ただし、これらの熱可塑性樹脂はいずれもウレタンプレポリマーと相溶しないことから、多量に使用すると接着剤の接着特性を低下させるおそれがある。

【0018】本発明の1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物は、必要に応じて各種湿気硬化を促進させる触媒等を含有してもよい。上記触媒としては特に限定されず、例えば、モルホリン系触媒が挙げられる。上記モルホリン系触媒の好適な配合量の下限は0.0001重量%、上限は0.1重量%である。

【0019】本発明の1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物は、増粘剤、ホットメルト性付与剤、軟化剤又は流動性付与剤として、活性水素基を持たない低分子量極性樹脂を含有してもよい。上記活性水素基を持たない樹脂とは、ウレタンプレポリマーが有するイソシアネート基と反応する官能基を持たない樹脂のことをいい、例えば、水酸基、アミノ基、カルボキシル基を有さない樹脂のことである。具体的には、末端をエステル化したポリエステル樹脂、アクリル樹脂、末端をアルキル化したポリエーテルポリオール等が挙げられる。これらの低分子量極性樹脂は、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂とは異なりウレタンプレポリマーに溶解しやすく多量に添加しても接着剤の接着特性を低下させない。また、かかる低分子量極性樹脂の数平均分子量の好ましい下限は300、上限は10000である。これにより、揮発性が低くウ

レタン接着剤から揮発して接着剤の性状を変化させることもない。

【0020】なお、本発明の1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物を液状接着剤とする場合においては、上記低分子量極性樹脂を増粘剤又は流動性付与剤として用いる。ここで、ウレタンプレポリマーよりも粘度が高い液状、半固形状、固形状の低分子量極性樹脂は増粘剤として用いることができ、ウレタンプレポリマーよりも粘度が低い液状の低分子量極性樹脂は流動性付与剤として用いることができる。また、本発明の1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物をホットメルト型接着剤とする場合においては、上記低分子量極性樹脂をホットメルト型付与剤又は軟化剤として用いる。ここで、ホットメルト型接着剤として溶解させる温度におけるウレタンプレポリマーの粘度よりも粘度が高い低分子量極性樹脂は増粘剤として用いることができ、ウレタンプレポリマーよりも粘度が低い低分子量極性樹脂は軟化剤として用いることができる。

【0021】本発明の1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物は、必要に応じて、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等のワックス類；無機及び有機充填剤等を含有してもよい。

【0022】本発明の1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物を製造する方法としては特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。具体的には例えば、上記ポリオール、ポリイソシアネートと、必要に応じて添加剤とを、窒素雰囲気下で攪拌混合する方法等が挙げられる。

【0023】このようにして得られた本発明の1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物は、常温で液状である場合には、常温又は流動性を高めるために適当に加熱し、接着剤等の用途に使用する。塗布された接着剤は被着体の接合のち周囲環境からの湿気によってイソシアネート基が活性化されウレタンプレポリマー同士が架橋して有機溶剤に対する難溶性成分（ゲル成分）を多く含む接着剤硬化物を形成する。また、本発明の1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物が固体である場合には、溶融させ流動性を付与した状態で使用するホットメルト型接着剤として用いる。一旦溶融させた接着剤は室温環境下でも速やかに冷却され短時間で流動性を失い固化する。固化した接着剤はウレタンプレポリマーが有するイソシアネート基が周囲環境からの湿気によって活性化されウレタンプレポリマー同士が架橋して有機溶剤に対する難溶性成分（ゲル成分）を多く含む接着剤硬化物を形成する。

【0024】本発明の1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物は、ポリオールとして結晶性と非結晶性のものとを併用して高い固化速度と、接着性、粘着性とを両立させた場合であっても、従来のように加熱により物性、特に粘弾性が低下することはない。したがって、例えば各

種カード等の車内で用いられる用途や、加熱工程が必要な部位に用いられる用途等に好適に用いることができる。

【0025】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0026】（実施例1）結晶性ポリエステルポリオール（豊田製油社製、商品名：HS-H350S）200重量部、非晶性ポリエステルポリオール（ユニチカ社製、商品名：エリテルUE3320）200重量部、及び、非晶性ポリエーテルポリオール（旭電化工業社製、商品名：BPX-55）300重量部を120℃にて加熱溶融し、133Pa以下に減圧した環境下で30分間脱水した。得られた組成物を100℃まで加熱した後、窒素雰囲気下でジフェニルメタンジイソシアネート（三菱化学社製、商品名：Isonate125M）260重量部を添加した。この混合物を2時間溶融混合した後、モルホリン環を有する化合物（サンアプロ社製：U-cat651M）1.0重量部を添加して133Paに減圧した環境下で20分組成物を攪拌して脱泡を行い、窒素下で冷却して常温で固形の結晶性固体を得た。これを1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物とした。

【0027】（実施例2）結晶性ポリエステルポリオール（豊田製油社製、商品名：HS-H350S）200重量部、非晶性ポリエステルポリオール（東洋紡績社製、商品名：バイロン220）200重量部、非晶性ポリエーテルポリオール（旭電化工業社製、商品名：BPX-55）300重量部を120℃にて加熱溶融し、133Pa以下に減圧した環境下で30分間脱水した。得られた組成物を100℃まで加熱した後、窒素雰囲気下でジフェニルメタンジイソシアネート（三菱化学社製、商品名：Isonate125M）250重量部を添加した。この混合物を2時間溶融混合した後、モルホリン環を有する化合物（サンアプロ社製：U-cat651M）1.0重量部を添加して133Paに減圧した環境下で20分組成物を攪拌して脱泡を行い、窒素下で冷却して常温で固形の結晶性固体を得た。これを1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物とした。

【0028】（比較例1）結晶性ポリエステルポリオール（豊田製油社製、商品名：HS-354D）200重量部と非晶性ポリエステルポリオール（ユニチカ社製、商品名：エリテルUE3320）200重量部、非晶性ポリエーテルポリオール（旭電化工業社製、商品名：BPX-55）300重量部を120℃にて加熱溶融し、133Pa以下に減圧した環境下で30分間脱水した。得られた組成物を100℃まで加熱した後、窒素雰囲気下でジフェニルメタンジイソシアネート（三菱化学社製、商品名：Isonate125M）250重量部を添加した。混合物を2時間溶融混合した後、モルホリン

環を有する化合物(サンアプロ社製:Ucat651M) 1.0重量部を添加して133Paに減圧した環境下で20分組成物を攪拌して脱泡を行い、窒素下で冷却して常温で固形の結晶性固体を得た。これを1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物とした。

【0029】実施例1、2及び比較例1で作製した1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物を20℃、65%RHの雰囲気下で硬化させ約1mm厚のフィルム状に成形した。100℃のオーブンで30分加熱した前後のフィルムをダンベル状に打ち抜き、JISK6911に準ずる方法により引張り速度10mm/minの条件で、2~10%伸び時の弾性率を測定した。また、目視により観察したときにほぼ透明になっている場合には、1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物中で結晶性ポリエステルポリオールと非晶性ポリエステルポリオール及

び非晶性ポリエステルポリオールとが相溶状態であると評価し、白濁している場合には、非相溶状態であると評価した。

【0030】

【表1】

相溶性	実施例1 相溶	実施例2 相溶	比較例1 非相溶
加熱前弾性率(N/mm ²)	39.2	58.8	539.0
加熱後弾性率(N/mm ²)	147.0	98.0	39.2

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、湿気硬化完了後に加熱しても物性の変化、とりわけ弾性率の減少がない1液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物を提供できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J034 BA07 DA01 DB03 DC02 DC03
DC12 DC35 DC43 DC50 DF01
DF02 DF16 DF20 DF21 DF22
DG03 DG04 DG06 GA02 GA05
GA08 HA01 HA06 HA07 HC03
HC12 HC13 HC22 HC46 HC52
HC54 HC61 HC63 HC67 HC71
HC73 JA42 MA21 QB12 QB15
QC06 RA08
4J040 EF111 EF121 EF131 EF291
EF301 PA30